

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**





PROCEDE DE FABRICATION SELECTIVE DE NANOTUBES DE  
CARBONE ORDONNE EN LIT FLUIDISE

L'invention concerne la fabrication de nanotubes de  
5 carbone ordonné.

Les nanotubes de carbone ordonné au sens de la présente invention présentent une structure tubulaire de diamètre compris entre 0,4nm et 50nm et de longueur supérieure à 100 fois leur diamètre, notamment comprise entre 1000 et 100 000 fois leur diamètre. Les nanotubes de carbone ont été  
10 décrits depuis longtemps (S.Iijima "Helical nanotubules of graphitic carbon" Nature, 354, 56 (1991)), mais ne font pas encore l'objet d'une exploitation à l'échelle industrielle. Ils pourraient néanmoins faire l'objet de nombreuses applications, et notamment être grandement utiles et avantageux dans la fabrication de matériaux composites, d'écrans plats, de pointes pour microscopes  
15 à force atomique, le stockage d'hydrogène ou d'autres gaz, à titre de supports catalytiques...

US-4 663 230 et US-5 500 200 décrivent un procédé de préparation catalytique de fibrilles de carbone par décomposition à haute température d'une source de carbone gazeuse en contact avec un catalyseur solide  
20 sous forme de particules métalliques de 3,5nm à 70nm, comprenant au moins un métal de transition, portées par des grains de support solide de moins de 400µm. Selon ces documents, les fibrilles obtenues comprendraient une âme interne de carbone moins ordonné entourée d'une région externe de carbone ordonné, et auraient un diamètre qui varie entre 3,5nm et 70nm. US-5 500 200 mentionne  
25 que le procédé pour obtenir ces fibrilles peut être effectué en lit fluidisé, mais ne fournit aucun exemple d'un tel procédé. Tous les exemples mentionnés sont réalisés avec un lit fixe, produisent un rendement médiocre par rapport à la source de carbone (< 20% en poids), et les caractéristiques réelles des produits obtenus ne sont pas données. Ces documents ne fournissent donc aucun  
30 enseignement réel relatif à la fabrication de réels nanotubes de carbone ordonné et/ou à l'utilisation d'un lit fluidisé pour la fabrication de tels nanotubes.

D'autres documents enseignent la fabrication de nanotubes de carbone monoparoi à l'aide d'une composition catalytique formée de particules métalliques, soit portées par des grains de support déposés dans une coupelle (WO-0017102), soit introduites sous forme d'aérosol (WO-9906618) dans un réacteur alimenté par un gaz source de carbone tel que le monoxyde de carbone ou l'éthylène. Les rendements (nanotubes produits par rapport à la source de carbone) obtenus avec de tels procédés sont très faibles, et une certaine quantité de particules de carbone pyrolitique ou amorphe est produite. Or, il est important, pour permettre l'exploitation industrielle pratique des nanotubes de carbone, d'en maîtriser précisément à la fois les caractéristiques dimensionnelles, les rendements de production, et la pureté du produit obtenu.

US-4 650 657 et US-4 767 737 décrivent un procédé de fabrication d'un matériau carboné fibreux contenant un composant métallique ferreux dans un lit fluidisé par décomposition du monoxyde de carbone en présence d'hydrogène et d'un gaz neutre tel que l'azote, d'une poudre de catalyseur métallique ferreux et en présence d'un abrasif tel que l'alumine qui peut faire office de support. Ces documents indiquent qu'un tel lit fluidisé a pour effet d'enlever le carbone formé de la surface des grains, de favoriser la fragmentation et de minimiser la taille de la masse réactive du lit fluidisé. Ces documents ne décrivent pas un procédé applicable à la fabrication de nanotubes de carbone. Au contraire, les produits obtenus sont des particules de carbone de  $1\mu$  à  $50\mu$  de dimension moyenne (Tableau 1 de US-4 650 657).

La publication "Fe-catalyzed carbon nanotubes formation" K. Hernadi et al, Carbon, 34, No 10, (1996), 1249-1257, décrit un procédé de préparation de nanotubes de carbone sur différents catalyseurs en lit fixe ou dans un réacteur dit "lit fluidisé" de 6,4mm de diamètre. Un tel diamètre ne peut pas produire un véritable lit fluidisé. Les catalyseurs sont préparés par imprégnation. Ce procédé limité à une exploitation à l'échelle du laboratoire produit du carbone amorphe, et enseigne que l'utilisation d'un tel "lit fluidisé" serait moins adaptée que celle d'un lit fixe.

Par ailleurs, FR-2 707 526 décrit un procédé de préparation d'un catalyseur par dépôt chimique en phase vapeur de particules métalliques de

moins de 2nm dans un lit fluidisé de grains de support poreux à moins de 200°C. Ce document décrit plus particulièrement la préparation d'un catalyseur au rhodium et ne décrit pas un catalyseur adapté à l'obtention de nanotubes de carbone.

5 L'invention vise donc à proposer un procédé de fabrication sélective de véritables nanotubes de carbone ordonné, de dimensions moyennes homogènes (peu dispersées autour d'une valeur moyenne) dans des conditions compatibles avec une exploitation à l'échelle industrielle, notamment en termes de rendement par rapport à la source de carbone, d'activité catalytique et de coûts  
10 de production, et de pureté en nanotubes du produit obtenu.

L'invention vise aussi à proposer un tel procédé dans lequel les caractéristiques des nanotubes produits peuvent être prévues et ajustées par modification simple de paramètres de mise en œuvre du procédé.

L'invention vise plus particulièrement à proposer un tel  
15 procédé dont le rendement en nanotubes produits par rapport à la source de carbone est supérieur ou égal à 80% en poids.

L'invention vise aussi à proposer une composition granulaire catalytique pouvant être utilisée dans un procédé de fabrication de nanotubes de carbone ordonné selon l'invention, ainsi qu'un procédé de  
20 préparation d'une telle composition granulaire catalytique.

(Dans tout le texte, tous les termes et critères relatifs aux caractéristiques des lits fluidisés sont pris au sens donné par l'ouvrage de référence "Fluidization Engineering", Kunii, D. ; Levenspiel, O. ; Butterworth-Heinemann Edition 1991).

25 Pour ce faire, l'invention concerne un procédé de fabrication sélective de nanotubes de carbone ordonné par décomposition d'une source de carbone à l'état gazeux mise en contact d'au moins un catalyseur solide sous forme de particules métalliques comprenant au moins un métal de transition portées par des grains de support solide, ces grains de support portant les  
30 particules métalliques étant dits grains de catalyseur, caractérisé en ce qu'on choisit chaque catalyseur de telle sorte que :

- les grains de catalyseur sont adaptés pour pouvoir former un lit fluidisé,

- la proportion en poids des particules métalliques (rapport du poids des particules métalliques sur le poids total des grains de catalyseur) est comprise entre 1% et 5%,

- les particules métalliques ont une dimension moyenne comprise entre 1nm et 10nm, telle que mesurée après activation par chauffage à 750°C, mais avant utilisation, c'est-à-dire avant mise en contact avec la source de carbone,

et en ce qu'on réalise un lit fluidisé des grains de catalyseur dans un réacteur, dit réacteur de croissance, et on délivre en continu la source de carbone dans le réacteur de croissance au contact des grains de catalyseur dans des conditions propres à assurer la fluidisation du lit de grains de catalyseur, la réaction de décomposition et la formation de nanotubes.

Les inventeurs ont en effet constaté avec surprise que, contrairement à l'enseignement de US-4650657 ou US-4767737, l'emploi d'un lit fluidisé dans les conditions de l'invention, non seulement n'aboutit pas à la fragmentation des produits carbonés croissant sur les grains, mais au contraire permet de former sélectivement des nanotubes de carbone ordonné de dimensions très homogènes (peu dispersées autour de la moyenne) et avec un rendement par rapport à la source de carbone de plus de 80% en poids.

Avantageusement et selon l'invention, on fabrique au préalable chaque catalyseur par dépôt de particules métalliques sur des grains de support dans un réacteur, dit réacteur de dépôt, pour obtenir des grains de catalyseur, on place ensuite les grains de catalyseur dans le réacteur de croissance, de préférence sans mise en contact avec l'atmosphère extérieure. De la sorte, le catalyseur ne subit aucune pollution atmosphérique, et notamment n'est pas oxydé, entre sa préparation et son utilisation dans le réacteur de croissance.

Avantageusement et selon l'invention, on relie le réacteur de dépôt et le réacteur de croissance par au moins une conduite étanche et on alimente le réacteur de croissance en grains de catalyseur par cette conduite. En

variante, on peut récupérer et transférer les grains du catalyseur à partir du réacteur de dépôt sous atmosphère inerte.

Avantageusement et selon l'invention, on réalise le lit fluidisé des grains de catalyseur dans un réacteur de croissance cylindrique de diamètre supérieur à 2cm et présentant une hauteur de parois apte à contenir 10 à 20 fois le volume du lit initial non fluidisé des grains de catalyseur tel que déterminé en l'absence de toute alimentation gazeuse. Un tel réacteur permet la réalisation d'un véritable lit fluidisé.

Avantageusement et selon l'invention, on réalise un lit fluidisé des grains de catalyseur en régime de bullage au moins sensiblement exempt de renardage.

Par ailleurs, avantageusement et selon l'invention, pour réaliser le lit fluidisé de grains de catalyseur :

- on forme un lit de grains de catalyseur dans le fond du réacteur de croissance,

- on alimente le réacteur de croissance sous le lit de grains de catalyseur avec au moins un gaz dont la vitesse est supérieure à la vitesse minimale de fluidisation du lit de grains de catalyseur et inférieure à la vitesse minimale d'apparition d'un régime piston.

Avantageusement et selon l'invention, pour réaliser le lit fluidisé des grains de catalyseur, on alimente le réacteur de croissance sous les grains de catalyseur avec la source de carbone à l'état gazeux, et au moins un gaz vecteur neutre.

Plus particulièrement, avantageusement et selon l'invention, on alimente le réacteur de croissance avec au moins un précurseur carboné formant la source de carbone, au moins un gaz réactif, et au moins un gaz neutre, que l'on mélange avant introduction dans le réacteur de croissance. Par "gaz réactif", on entend un gaz tel que l'hydrogène susceptible de participer et favoriser la production de nanotubes.

Avantageusement et selon l'invention, la source de carbone comprend au moins un précurseur carboné choisi parmi les hydrocarbures et les oxydes de carbone. Parmi les hydrocarbures pouvant être avantageusement



utilisés, on peut citer l'éthylène et le méthane. A titre d'oxyde de carbone, on utilise le monoxyde de carbone ou le dioxyde de carbone.

Avantageusement et selon l'invention, le rapport molaire du(des) gaz réactif(s) sur le(les) précurseur(s) carboné(s) est supérieur à 0,5 et  
5 inférieur à 10 -notamment de l'ordre de 3-.

Avantageusement et selon l'invention, on alimente le réacteur de croissance (30) avec un débit de précurseur(s) carboné(s) compris entre 5% et 80% -notamment de l'ordre de 25%- du débit total gazeux.

Avantageusement et selon l'invention, on place le lit  
10 fluidisé à une température comprise entre 600°C et 800°C.

L'invention s'étend à une composition granulaire catalytique adaptée à la mise en œuvre d'un procédé de fabrication selon l'invention.

L'invention concerne donc une composition granulaire  
15 catalytique comprenant des particules métalliques comprenant au moins un métal de transition portées par des grains de support solide, dits grains de catalyseur, caractérisée en ce que :

- les grains de catalyseur sont adaptés pour pouvoir former un lit fluidisé,
- 20 - la proportion en poids de particules métalliques est comprise entre 1% et 5%,
- les particules métalliques ont une dimension moyenne de particule comprise entre 1nm et 10nm, telle que mesurée après chauffage à 750°C.

25 Dans tout le texte, la "dimension moyenne" des particules ou des grains est la valeur moyenne (maximum de la courbe de distribution des dimensions des particules ou grains) des dimensions de toutes les particules ou grains telle que déterminée par granulométrie traditionnelle -notamment par la vitesse de sédimentation- avant utilisation. Le terme "dimension" utilisé  
30 isolément désigne, pour une particule donnée ou un grain donné, sa plus grande dimension réelle telle que déterminée, par exemple par mesures statiques grâce à

des observations au microscope électronique à balayage ou à transmission, avant utilisation également.

En ce qui concerne les particules métalliques, les valeurs de la dimension ou de la dimension moyenne qui sont données dans tout le texte sont celles mesurées avant utilisation pour la fabrication des nanotubes, mais après chauffage de la composition catalytique à 750°C. Les inventeurs ont en effet constaté que les dimensions des particules avant chauffage ne sont, en général, pas accessibles à l'analyse, les particules étant invisibles au microscope. Cette opération se fait par mise en contact avec une atmosphère neutre, par exemple d'hélium et/ou d'azote, à 750°C, pendant une durée suffisante pour obtenir des valeurs stabilisées de dimensions. Cette durée est en pratique très faible (de l'ordre de la minute ou de quelques minutes). L'activation peut être réalisée en lit fluidisé (dans le lit fluidisé des grains de catalyseur avant alimentation de la source de carbone) ou de toute autre manière, par exemple en lit fixe. En outre, la température de 750°C doit être considérée uniquement comme une valeur pour la mesure de la taille des particules et ne correspond pas à une valeur de température devant nécessairement être mise en œuvre dans un procédé selon l'invention ou pour obtenir une composition catalytique selon l'invention (même si cette valeur peut avantageusement être celle utilisée dans certains modes de réalisation de l'invention). Autrement dit, elle permet uniquement de caractériser l'invention par des critères de dimensions, mais une composition catalytique non soumise à cette température exacte peut aussi être conforme à l'invention.

Avantageusement, la composition granulaire catalytique selon l'invention est caractérisée en ce que la dimension moyenne des particules métalliques est comprise entre 2nm et 8nm -notamment de l'ordre de 4 à 5 nm-, et en ce que, pour au moins 97% en nombre des particules métalliques, la différence entre leur dimension et la dimension moyenne des particules métalliques est inférieure ou égale à 5nm -notamment de l'ordre de 3nm-.

La composition granulaire catalytique peut comprendre une faible proportion de particules métalliques de dimension très nettement supérieure à la dimension moyenne (typiquement de plus de 200% de la

dimension moyenne). Néanmoins, avantageusement et selon l'invention, la dimension des particules métalliques est inférieure à 50nm, telle que mesurée avant utilisation et mise en place du lit fluidisé, et après activation à 750°C.

Avantageusement et selon l'invention, les particules métalliques sont constituées à au moins 98% en poids d'au moins un métal de transition et sont sensiblement exemptes d'éléments non métalliques autres que des traces de carbone et/ou d'oxygène et/ou d'hydrogène et/ou d'azote. Plusieurs métaux de transition différents peuvent être utilisés pour être déposés sur les grains de support. De même, plusieurs compositions catalytiques distinctes selon l'invention (dont les grains de support et/ou les particules métalliques ont des caractéristiques distinctes) peuvent être utilisées en mélange. Les traces d'impureté peuvent provenir du procédé de préparation des particules métalliques. Outre ces traces, les 2% maximum restant peuvent comprendre un ou plusieurs élément(s) métallique(s) autre(s) qu'un métal de transition. De préférence, avantageusement et selon l'invention, les particules métalliques sont constituées d'un dépôt métallique pur d'au moins un métal de transition, aux traces près. Avantageusement et selon l'invention, la proportion en poids de particules -notamment du fer- métalliques est comprise entre 1,5% et 4%.

Avantageusement et selon l'invention, les grains de catalyseur ont une dimension moyenne comprise entre  $10\mu$  et  $1000\mu$ . Avantageusement et selon l'invention, la différence entre la dimension des grains de catalyseur et la dimension moyenne des grains de catalyseur est inférieure à 50% de la valeur de ladite dimension moyenne.

Il a été trouvé en effet que ces distributions dimensionnelles des particules métalliques et des grains permettent, dans le cadre d'un lit fluidisé, d'obtenir d'excellents résultats.

En outre, avantageusement et selon l'invention, le support présente une surface spécifique supérieure à  $10\text{m}^2/\text{g}$ . Avantageusement et selon l'invention, le support est un matériau poreux présentant une taille moyenne de pores supérieure à la dimension moyenne des particules métalliques. Avantageusement et selon l'invention, le support est un matériau mésoporeux, les pores ayant une taille moyenne inférieure à 50nm. Avantageusement et selon

l'invention, le support est choisi parmi l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), un charbon actif, la silice, un silicate, la magnésie ( $\text{MgO}$ ), l'oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ), la zircone ( $\text{ZrO}_2$ ), une zéolithe ou un mélange de grains de plusieurs de ces matériaux.

En particulier, dans le cas où la source de carbone est de l'éthylène, avantageusement et selon l'invention, les particules métalliques sont constituées de fer pur déposé à l'état dispersé sur des grains d'alumine.

Avantageusement, dans un procédé de fabrication de nanotubes selon l'invention, on fabrique au préalable les grains de catalyseur par dépôt chimique en phase vapeur des particules métalliques sur les grains de support dans un lit fluidisé des grains de support alimenté par au moins un précurseur apte à former les particules métalliques.

L'invention s'étend à un procédé de préparation d'une composition granulaire catalytique selon l'invention.

L'invention concerne donc un procédé de préparation d'une composition granulaire catalytique comprenant des particules métalliques comprenant au moins un métal de transition portées par des grains de support solide, dits grains de catalyseur, dans lequel on réalise un dépôt chimique en phase vapeur des particules métalliques sur les grains de support, caractérisé en ce qu'on réalise le dépôt chimique en phase vapeur des particules métalliques sur les grains de support dans un lit fluidisé des grains de support alimenté par au moins un précurseur apte à former les particules métalliques, et en ce qu'on choisit les grains de support et on ajuste les paramètres du dépôt de telle sorte que :

- les grains de catalyseur sont adaptés pour pouvoir former un lit fluidisé,
- la proportion en poids des particules métalliques est comprise entre 1% et 5%,
- les particules métalliques ont une dimension moyenne de particule comprise entre 1nm et 10nm, telle que mesurée après chauffage à 750°C.

Avantageusement et selon l'invention, on réalise le dépôt à une température comprise entre 200°C et 300°C.

Avantageusement et selon l'invention, on alimente le lit fluidisé des grains de support par au moins un précurseur organométallique -notamment  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ .

Avantageusement et selon l'invention, on dilue en continu le(s) précurseur(s) à l'état de vapeurs dans un mélange gazeux que l'on délivre en continu dans un réacteur de dépôt dans des conditions propres à assurer la fluidisation des grains de support. Ainsi, avantageusement et selon l'invention, le lit fluidisé est alimenté en continu en précurseur(s). Avantageusement et selon l'invention, le mélange gazeux comprend un gaz neutre et au moins un gaz réactif. Avantageusement et selon l'invention, on utilise de la vapeur d'eau à titre de gaz réactif.

L'invention concerne aussi un procédé de fabrication de nanotubes, une composition granulaire catalytique et un procédé de préparation d'une composition granulaire catalytique caractérisés en combinaison par tout ou partie des caractéristiques mentionnées ci-dessus ou ci-après.

D'autres buts, avantages et caractéristiques de l'invention apparaissent de la description et des exemples qui suivent, qui se réfèrent aux figures annexées dans lesquelles :

- la figure 1 est un schéma d'une première variante d'une installation de mise en œuvre d'un procédé de fabrication de nanotubes selon l'invention,

- la figure 2 est un schéma d'une deuxième variante d'une installation d'un procédé de fabrication de nanotubes selon l'invention,

- la figure 3 est un histogramme des dimensions des particules métalliques d'une composition catalytique selon l'invention obtenue à l'exemple 5,

- les figures 4 et 5 sont des micrographies des nanotubes obtenus selon l'invention comme décrit à l'exemple 9.

La figure 1 est un schéma d'une installation permettant la mise en œuvre d'un procédé de fabrication de nanotubes selon l'invention. Cette installation comprend deux réacteurs : un réacteur, dit réacteur de dépôt 20, pour

la synthèse du catalyseur, et un réacteur, dit réacteur de croissance 30, pour la préparation des nanotubes.

Le réacteur de dépôt 20 pour la synthèse du catalyseur par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) comprend un sublimateur en verre 1 dans lequel est introduit le précurseur organométallique. Ce sublimateur comprend une plaque frittée et peut être porté à la température désirée par un bain chauffé 2.

Le gaz vecteur 3 neutre, par exemple de l'hélium, qui entraîne les vapeurs du précurseur organométallique utilisé est stocké dans une bouteille et admis dans le sublimateur 1 à l'aide d'un régulateur de débit (non représenté).

Le sublimateur 1 est relié à un compartiment en verre 4 inférieur, qui comprend une plaque frittée, dans lequel est introduite de la vapeur d'eau qui sert à activer la décomposition du précurseur organométallique. La présence d'eau permet d'obtenir un catalyseur très actif. Ce compartiment 4 présente une double enveloppe thermostatée à une température qui peut être ajustée au moyen d'un régulateur de température (non représenté). La vapeur d'eau est entraînée par et avec un gaz vecteur 5 neutre, par exemple de l'azote, stocké dans une bouteille et admis dans le compartiment 4 à l'aide d'un régulateur de débit (non représenté). Une alimentation en gaz vecteur 6 neutre, par exemple de l'azote, est destinée à ajuster les débits de façon à se trouver dans les conditions de fluidisation. Ce gaz vecteur 6 est stocké dans une bouteille et admis dans le compartiment 4 à l'aide d'un régulateur de débit (non représenté).

La partie haute du compartiment 4 est raccordée de façon étanche à une colonne de fluidisation 7 en verre de 5 cm de diamètre, qui est dotée à sa base d'un distributeur de gaz. Cette colonne 7 à double enveloppe est thermostatée à une température qui peut être ajustée au moyen d'un régulateur de température 8.

La partie haute de la colonne 7 est reliée à une pompe à vide 9 par l'intermédiaire d'un piège, pour retenir les gaz de décomposition libérés.

Le protocole de mise en œuvre des exemples concernant la préparation des catalyseurs par CVD est le suivant :

Une masse  $M_a$  de précurseur est introduite dans le sublimateur 1.

5 Une masse  $M_s$  de grains de support  $M_s$  est versée dans la colonne 7 et une masse d'eau  $M_e$  est introduite dans le compartiment 4 à l'aide d'une seringue. Le vide est fait dans l'ensemble formé du compartiment 4 et de la colonne 7. La température du lit est portée à  $T_l$ .

Le sublimateur 1 est porté à la température  $T_s$  et la pression  
10 est fixée à la valeur  $P_a$  dans l'ensemble de l'appareillage par introduction des gaz vecteurs 3, 5 et 6 (débit total  $Q$ ). Le dépôt commence alors et durera un temps  $t_c$ .

En fin de dépôt, la température est ramenée à la température ambiante par lent refroidissement et la pompe à vide 9 est arrêtée. Une fois le système revenu à température ambiante et pression atmosphérique, la  
15 composition granulaire catalytique est sortie de la colonne 7 sous atmosphère de gaz inerte (par exemple de l'azote) : elle est prête à être utilisée pour la fabrication des nanotubes.

Deux variantes du réacteur de croissance 30, de diamètres différents, ont été utilisées dans les exemples pour la croissance des nanotubes.

20 Dans la première variante représentée figure 1, le réacteur de croissance 30 est composé d'une colonne de fluidisation en quartz (2,5cm de diamètre) 10 dotée en son milieu d'une plaque distributrice (frittée en quartz) 11 sur laquelle on place la poudre de composition granulaire catalytique. La colonne 10 peut être portée à la température désirée à l'aide d'un four 12 extérieur qui  
25 peut coulisser verticalement le long de la colonne de fluidisation 10. Dans le protocole utilisé, ce four 12 a soit une position haute où il ne chauffe pas le lit fluidisé, soit une position basse où il assure le chauffage du lit. Les gaz 13 (gaz neutre tel que l'hélium, source de carbone et hydrogène) sont stockés dans des bouteilles et sont admis dans la colonne de fluidisation à l'aide de régulateurs de  
30 débit 14.

En partie haute, la colonne de fluidisation 10 est raccordée de façon étanche à un piège 15 destiné à collecter d'éventuelles particules fines

de composition granulaire catalytique ou d'un mélange de composition granulaire catalytique et de nanotubes.

La hauteur de la colonne 10 est adaptée pour contenir, en fonctionnement, le lit fluidisé des grains de catalyseur. En particulier, elle est au moins égale à 10 à 20 fois la hauteur initiale du lit de grains de catalyseur déterminée en l'absence d'alimentation gazeuse, et doit correspondre à la zone chauffée. Dans les exemples, on choisit une colonne 10 de 70 cm de hauteur totale, chauffée sur 60 cm de hauteur par le four 12.

Dans la deuxième variante non représentée, le réacteur de croissance est composé d'une colonne de fluidisation en inox (de 5 cm de diamètre et de 1m de hauteur totale chauffée sur toute sa hauteur) dotée à sa base d'une plaque distributrice (inox) sur laquelle on place la poudre de catalyseur. La colonne peut être portée à la température désirée à l'aide de deux fours fixes et la température de consigne est contrôlée par un thermocouple plongeant dans le lit fluidisé. Les gaz (gaz neutre, source de carbone et hydrogène) sont stockés dans des bouteilles et sont admis dans la colonne de fluidisation à l'aide de régulateurs de débit.

La figure 2 représente une variante d'un procédé selon l'invention dans laquelle la composition granulaire catalytique est préparée, selon l'invention, en continu dans le réacteur de dépôt 20, soutirée en continu de ce réacteur de dépôt 20 par une conduite 25a par laquelle elle est introduite dans un réservoir tampon intermédiaire 26, à partir duquel elle est alimentée en continu, par une conduite 25b, dans le réacteur de croissance 30 où les nanotubes sont fabriqués. Le réacteur de dépôt 20 est alimenté en continu en grains de support par une conduite 19 à partir d'un réservoir 18. La poudre de grains de catalyseur sur lesquels les nanotubes sont accrochés est soutirée en continu du réacteur de croissance 30 par une conduite 27 d'extraction qui aboutit à un réservoir tampon 28. Les nanotubes peuvent ensuite être séparés des grains de support et des particules métalliques, de façon connue, puis stockés dans un réservoir 29 de stockage.

Le protocole de mise en œuvre des exemples concernant la fabrication de nanotubes selon l'invention est le suivant :



Une masse  $M_c$  de catalyseur (composition granulaire catalytique selon l'invention) est introduite dans la colonne de fluidisation 10 sous atmosphère de gaz inerte.

Le four 12 étant en position basse par rapport au lit catalytique, sa température est portée à la valeur désirée  $T_n$  pour la synthèse des nanotubes, soit sous atmosphère de gaz inerte, soit sous atmosphère d'un mélange de gaz inerte et d'hydrogène (gaz réactif).

Lorsque cette température est atteinte, la source de carbone, l'hydrogène et un complément de gaz neutre sont introduits dans la colonne 10. Le débit total  $Q_T$  assure au lit un régime de bullage à la température  $T_n$ , sans renardage.

La croissance des nanotubes commence alors et durera un temps  $t_n$ .

A la fin de la croissance, le four 12 est placé en position haute par rapport au lit catalytique, les débits de gaz correspondant à la source de carbone et à l'hydrogène sont arrêtés et la température est ramenée à la température ambiante par lent refroidissement.

Dans le cas du réacteur à fours fixes, le protocole est similaire.

Les nanotubes accrochés aux grains de support sont extraits du réacteur de croissance 30 et stockés sans précaution particulière.

La quantité de carbone déposée est mesurée par pesée et par analyse thermique gravimétrique.

Les nanotubes ainsi fabriqués sont analysés par microscopie électronique à transmission (MET) et microscopie électronique à balayage (MEB) pour les mesures de taille et dispersion et par cristallographie aux rayons X et spectroscopie Raman pour évaluer la cristallinité des nanotubes.

## EXEMPLES

### Préparation des catalyseurs

#### Exemple comparatif 1

On prépare un catalyseur à 2,6 %  $Fe/Al_2O_3$  par une méthode connue d'imprégnation liquide de sels métalliques. Le précurseur du fer

est le nitrate de fer hydraté  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Les grains de support en alumine ont une granulométrie moyenne de  $120\mu$ , une masse volumique de  $1,19\text{g}/\text{cm}^3$  et une surface spécifique de  $155\text{m}^2/\text{g}$ . Le gaz vecteur est de l'azote. La mise en œuvre de la préparation du catalyseur est la suivante :

5 Le support est une alumine mésoporeuse. 100g de ce support sont déshydratés sous vide durant 120 min. La quantité appropriée de sel pour obtenir 2,6 %  $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$  est mise en contact avec l'alumine dans  $250\text{ cm}^3$  d'éthanol désaéré. Après 3 h de temps de contact, le solvant est évaporé et le catalyseur est séché une nuit sous pression réduite (0,1 Torr). Le catalyseur est  
10 ensuite calciné à  $500^\circ\text{C}$  durant 2 h, puis réduit sous un mélange azote/hydrogène (80/20 en volume) durant 2 h à  $650^\circ\text{C}$ .

Le produit obtenu présente une dimension moyenne des particules métalliques égales à 13 nm et la variation des dimensions des particules métalliques par rapport à cette valeur est pour au moins 98% d'entre  
15 elles, au maximum de l'ordre de 11 nm.

#### Exemple 2

On prépare un catalyseur à 2,6 %  $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , conformément au procédé selon l'invention, dans le réacteur de dépôt 20, comme indiqué ci-dessus mais sans utiliser d'eau pour activer la décomposition du précurseur. Le  
20 précurseur organométallique utilisé est le complexe  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , alors que, les grains de support et le gaz vecteur utilisé sont les mêmes que dans l'exemple 1. Les différents paramètres sont ajustés comme suit :

Ma = 9,11 g,  
Ms = 100 g,  
25 Tl =  $220^\circ\text{C}$ ,  
Pa = 22 Torr,  
Ts =  $35^\circ\text{C}$ ,  
Q =  $82\text{ cm}^3/\text{min}$ ,  
t<sub>c</sub> = 15 min

30 Le produit obtenu (composition granulaire catalytique selon l'invention) présente des particules métalliques déposées sur les grains. La dimension des particules métalliques après chauffage sous azote à  $750^\circ\text{C}$  durant

5 minutes est égale à 4 nm et la variation des dimensions des particules métalliques par rapport à cette valeur est pour au moins 97% d'entre elles, au maximum de l'ordre de 3,5 nm.

#### Exemple 3

5 On prépare un catalyseur à 1,3 % Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> selon l'invention. Le gaz vecteur est de l'azote. Le précurseur organométallique, les grains de support et le gaz vecteur utilisés sont les mêmes que dans l'exemple 2. Les différents paramètres sont ajustés comme suit :

$$\text{Ma} = 7,12 \text{ g,}$$

$$\text{Ms} = 150 \text{ g,}$$

$$\text{Me} = 10 \text{ g,}$$

$$\text{Tl} = 220^\circ\text{C,}$$

$$\text{Pa} = 26 \text{ Torr,}$$

$$\text{Ts} = 35^\circ\text{C,}$$

$$\text{Q} = 82 \text{ cm}^3/\text{min,}$$

$$t_c = 7 \text{ min}$$

Le produit obtenu présente une dimension moyenne des particules égale à 3 nm et la variation des dimensions des particules métalliques par rapport à cette valeur est pour au moins 98% d'entre elles, au maximum de l'ordre de 2,5 nm.

#### Exemple 4

Cet exemple vise la préparation d'un catalyseur à 2,5 % Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Le précurseur organométallique, les grains de support et le gaz vecteur utilisés sont les mêmes que dans l'exemple 2. Les différents paramètres sont ajustés comme suit :

$$\text{Ma} = 17,95 \text{ g,}$$

$$\text{Ms} = 200 \text{ g,}$$

$$\text{Me} = 25 \text{ g,}$$

$$\text{Tl} = 220^\circ\text{C,}$$

$$\text{Pa} = 20 \text{ Torr,}$$

$$\text{Ts} = 35^\circ\text{C,}$$

$$\text{Q} = 82 \text{ cm}^3/\text{min,}$$

$$t_c = 18 \text{ min}$$

Le produit obtenu présente une dimension moyenne des particules métalliques égale à 4 nm et la variation des dimensions des particules métalliques par rapport à cette valeur est pour au moins 98% d'entre elles, au maximum de l'ordre de 3,5 nm.

#### Exemple 5

Cet exemple vise la préparation d'un catalyseur à 3,5 % Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Le précurseur organométallique, les grains de support et le gaz vecteur utilisé sont les mêmes que dans l'exemple 2. Les différents paramètres sont ajustés comme suit :

$$Ma = 12,27 \text{ g,}$$

$$Ms = 100 \text{ g,}$$

$$Me = 25 \text{ g,}$$

$$Tl = 220^\circ\text{C,}$$

$$Pa = 24 \text{ Torr,}$$

$$Ts = 35^\circ\text{C,}$$

$$Q = 82 \text{ cm}^3/\text{min,}$$

$$t_c = 20 \text{ min}$$

Le produit obtenu présente une dimension moyenne des particules égale à 5 nm et la variation des dimensions des particules métalliques par rapport à cette valeur est pour au moins 98% d'entre elles, au maximum de l'ordre de 4,5 nm. Un histogramme des tailles de particules est donné sur la figure 3. Sur cette figure, la dimension moyenne des particules est portée en abscisses et leur nombre est porté en ordonnées.

#### Exemple 6

Cet exemple vise la préparation d'un catalyseur à 5,65 % Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Le précurseur organométallique, les grains de support et le gaz vecteur utilisés sont les mêmes que dans l'exemple 2. Les différents paramètres sont ajustés comme suit :

$$Ma = 9,89 \text{ g,}$$

$$Ms = 100 \text{ g,}$$

$$Me = 15 \text{ g,}$$

$T_l = 220^\circ\text{C}$ ,

$P_a = 23 \text{ Torr}$ ,

$T_s = 35^\circ\text{C}$ ,

$Q = 82 \text{ cm}^3/\text{min}$ ,

$t_c = 23 \text{ min}$

Le produit obtenu présente une dimension moyenne des particules égale à 6 nm et la variation des dimensions des particules métalliques par rapport à cette valeur est pour au moins 98% d'entre elles, au maximum de l'ordre de 5,5 nm.

Les résultats des exemples 1 à 6 sont résumés sur le Tableau I ci-après.

Tableau I

Exemple	Précurseur	Méthode	% Fe	Taille des particules métalliques (nm)
1	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	imprégnation	2,6	$13 \pm 11$
2	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	CVD*	2,6	$4,5 \pm 4$
3	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	CVD	1,3	$3 \pm 2,5$
4	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	CVD	2,5	$4 \pm 3,5$
5	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	CVD	3,50	$5 \pm 4,5$
6	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	CVD	5,65	$6 \pm 5,5$

\*Préparation sans ajout d'eau

Fabrication des nanotubes

Exemple comparatif 7

On fabrique des nanotubes multi-parois en utilisant le catalyseur de l'exemple comparatif 1 à 2,6 %  $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Dans cet essai, la quantité de catalyseur a été volontairement diminuée de façon à ne pas obtenir des rendements importants, et ce, de façon à mieux cerner l'influence de la méthode de préparation du catalyseur. Les différents paramètres sont ajustés comme suit :

$M_c = 5 \text{ g}$ ,

$T_n = 750^\circ\text{C}$ ,

$$Q_T = 320 \text{ cm}^3/\text{min}$$

Quantité de carbone introduite = 3 g,

$t_n = 60 \text{ min}$ ,

Dans ces conditions, la masse de carbone déposé est 0,16 g, qui est à comparer au résultat obtenu dans l'essai 5 de l'exemple 12 (même pourcentage de fer et conditions identiques), soit 1,57 g. La hauteur du lit reste sensiblement la même alors qu'elle passe de 1cm environ à 8,7cm dans l'essai 5 de l'exemple 12. Les analyses MEB et MET montrent que les nanotubes multi-parois ne constituent qu'une partie du dépôt et que les particules encapsulées sont dans ce cas très nombreuses. Ainsi, seule une composition catalytique selon l'invention permet la fabrication sélective de nanotubes multi-parois de dimensions moyennes homogènes.

#### Exemple 8

On fabrique des nanotubes multi-parois en utilisant le catalyseur de l'exemple 2 à 2,6 % Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> préparé sans utiliser d'eau pour activer la décomposition du précurseur. Dans cet essai, la quantité de catalyseur a été volontairement diminuée de façon à ne pas obtenir des rendements importants, et ce, de façon à mieux cerner l'influence de l'activation du catalyseur par l'eau. Les différents paramètres sont ajustés comme suit :

$M_c = 5 \text{ g}$ ,

$T_n = 750 \text{ }^\circ\text{C}$ ,

$Q_T = 320 \text{ cm}^3/\text{min}$

Quantité de carbone introduite = 3 g,

$t_n = 60 \text{ min}$ ,

Dans ces conditions, la masse de carbone déposé est 0,88 g, qui est à comparer au résultat obtenu dans l'essai 5 de l'exemple 12 (même pourcentage de fer et conditions identiques, sauf l'addition d'eau), soit 1,57 g. L'activation du catalyseur par l'eau favorise donc l'obtention d'un rendement élevé en nanotubes.

Les analyses MEB et MET montre que les nanotubes multi-parois constituent le seul produit de la réaction de dépôt.

#### Exemple 9

On fabrique des nanotubes à partir du catalyseur de l'exemple 4 à 2,5 % Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et d'éthylène en utilisant le réacteur en inox de 5cm de diamètre interne. Cinq essais ont été réalisés dans les mêmes conditions de façon à vérifier la reproductibilité des résultats.

5 Les différents paramètres sont ajustés comme suit :

Mc = 100 g,

T<sub>n</sub> = 650 °C

Q<sub>T</sub> = 1200 cm<sup>3</sup>/min

Quantité de carbone introduite = 30 g,

10 t<sub>n</sub> = 120 min,

Dans ces conditions, la masse de carbone déposé est de 27 ± 0,2 g dans tous les essais réalisés, soit un rendement de 90 % par rapport au carbone introduit. Les analyses MEB et MET montrent que les nanotubes multi-parois constituent le seul produit de la réaction. Le carbone pyrolytique ou les  
15 particules de métal encapsulées sont notablement absents du dépôt. Des micrographies TEM des nanotubes formés sont présentées sur les figures 4 et 5. Sur la figure 4, l'échelle donnée par le trait plein est de 400nm. Elle est de 20nm sur la figure 5. Le diamètre externe des nanotubes est de 20 ± 5 nm et leur diamètre interne de 4 ± 2 nm, ce qui correspond sensiblement à la dimension  
20 moyenne des particules métalliques. Les analyses DRX et Raman des nanotubes obtenus montrent le bon degré de graphitisation de ces derniers ; ceci est également visible sur la figure 5, où l'on peut observer les plans du graphite.

#### Exemple 10

On fabrique des nanotubes à partir du catalyseur de  
25 l'exemple 4 à 2,5 % Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et d'éthylène en utilisant le réacteur en inox de 5 cm de diamètre interne.

Les différents paramètres sont ajustés comme suit :

Mc = 100 g,

T<sub>n</sub> = 650 °C

30 Q<sub>T</sub> = 1200 cm<sup>3</sup>/min

Quantité de carbone introduite = 45 g,

t<sub>n</sub> = 180 min,

Dans ces conditions, la masse de carbone déposé est de 44g, soit un rendement de 97% par rapport au carbone introduit. Les analyses MEB et MET montrent que les nanotubes multi-parois constituent le seul produit de la réaction.

#### 5 Exemple 11

Une série d'essais a été réalisée dans le réacteur de 2,5 cm de diamètre, de façon à étudier l'influence de la quantité de métal sur la préparation de nanotubes multi-parois en utilisant les catalyseurs des exemples 3 à 6 et de l'éthylène comme source de carbone. Dans ces essais, la quantité de catalyseur a été volontairement diminuée de façon à ne pas obtenir des rendements importants, et ce, de façon à mieux cerner l'influence de la quantité de métal.

Les différents paramètres sont ajustés comme suit :

$M_c = 5 \text{ g,}$

15  $T_n = 750 \text{ °C}$

$Q_T = 320 \text{ cm}^3/\text{min}$

Quantité de carbone introduite = 3 g,

$t_n = 60 \text{ min,}$

Les essais 1 à 4 de cet exemple sont résumés dans le  
20 tableau II ci-après.

Tableau II

Essai	% Fe	Carbone déposé (g)	Hauteur de lit après dépôt (cm)	Observation TEM
1	1,3	1,13	4	Nanotubes multi-parois
2	2,5	1,90	6,2	Nanotubes multi-parois
3	3,5	2,29	8,6	Nanotubes multi-parois
4	5,65	1,37	3	Nanotubes + particules encapsulées

Les analyses MEB et MET montrent que les nanotubes multi-parois constituent le seul produit ou le produit largement majoritaire de la réaction de dépôt. Le carbone pyrolytique ou les particules de métal encapsulées sont notablement absents des essais 1 à 3. Dans l'essai 1, la concentration en fer étant basse le rendement en est affecté. Dans l'essai 4, la concentration en fer



étant haute, la taille des particules de fer est importante et l'on observe la formation de particules de fer encapsulées.

### Exemple 12

Une série d'essais a été réalisée dans le réacteur de 2,5 cm de diamètre, de façon à étudier l'influence de la température sur la préparation de nanotubes multi-parois en utilisant le catalyseur de l'exemple 4 à 2,5 % Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de l'éthylène comme source de carbone. Dans ces essais, la quantité de catalyseur a été volontairement diminuée de façon à ne pas obtenir des rendements importants, et ce, de façon à mieux cerner l'influence de la température.

Les différents paramètres sont ajustés comme suit :

Mc = 5 g,

T<sub>n</sub> = variable de 500 à 850°C

Q<sub>T</sub> = 320 cm<sup>3</sup>/min

Quantité de carbone introduite = 3 g,

t<sub>n</sub> = 60 min,

Les essais 1 à 6 de cet exemple sont résumés dans le tableau III.

Tableau III

Essai	Température (°C)	Carbone déposé (g)	Hauteur de lit après dépôt (cm)	Observation TEM
1	500	0,05	1,9	Nanotubes multi-parois
2	600	1,05	4,4	Nanotubes multi-parois
3	650	1,13	5,5	Nanotubes multi-parois
4	700	1,29	4,7	Nanotubes multi-parois
5	750	1,57	8,7	Nanotubes multi-parois
6	850	1,86	4,7	Nanotubes + carbone pyrolytique + particules encapsulées

Les analyses MEB et MET montrent que les nanotubes multi-parois constituent le seul produit ou le produit largement majoritaire de la réaction de dépôt. Le carbone pyrolytique ou les particules de métal encapsulées

sont notablement absents des essais 1 à 5. Dans l'essai 1, la température est trop basse pour que la réaction ne se fasse correctement. Dans l'essai 6, la température est trop haute et une décomposition thermique de l'éthylène conduit à la formation de carbone pyrolitique.

5

### Exemple 13

Cet exemple vise la préparation de nanotubes à partir du catalyseur de l'exemple 4 à 2,5% Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et d'éthylène en utilisant le réacteur de croissance en inox de 5cm de diamètre interne.

Les différents paramètres sont ajustés comme suit :

10

Mc = 100 g,

T<sub>n</sub> = 650°C

Q<sub>T</sub> = 1405 cm<sup>3</sup>/min

Quantité de carbone introduite = 48,5 g,

t<sub>n</sub> = 120 min,

15

Dans ces conditions, la masse de carbone déposé est de 46,2 g, soit un rendement de 95% par rapport au carbone introduit. Les analyses MEB et MET montrent que les nanotubes multi-parois constituent le seul produit de la réaction.

## REVENDICATIONS

1/ - Procédé de fabrication sélective de nanotubes de carbone ordonné par décomposition d'une source de carbone à l'état gazeux mise en contact d'au moins un catalyseur solide sous forme de particules métalliques  
5 comprenant au moins un métal de transition portées par des grains de support solide, dits grains de catalyseur, caractérisé en ce qu'on choisit chaque catalyseur de telle sorte que :

- les grains de catalyseur sont adaptés pour pouvoir former un lit fluidisé,

10 - la proportion en poids des particules métalliques est comprise entre 1% et 5%,

- les particules métalliques ont une dimension moyenne comprise entre 1nm et 10nm, telle que mesurée après activation par chauffage à 750°C,

15 et en ce qu'on réalise un lit fluidisé des grains de catalyseur dans un réacteur, dit réacteur de croissance (30), et on délivre en continu la source de carbone dans le réacteur de croissance (30) au contact des grains de catalyseur dans des conditions propres à assurer la fluidisation du lit de grains de catalyseur, la réaction de décomposition et la formation de nanotubes.

20 2/ - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la dimension moyenne des particules métalliques est comprise entre 2nm et 8nm et en ce que, pour au moins 97% en nombre des particules métalliques, la différence entre leur dimension et la dimension moyenne des particules métalliques est inférieure ou égale à 5nm.

25 3/ - Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la dimension moyenne des particules est de l'ordre de 4nm à 5nm, et en ce que, pour au moins 97% en nombre des particules métalliques, la différence entre leur dimension et la dimension moyenne des particules métalliques est de l'ordre de 3nm.

30 4/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la dimension des particules métalliques est inférieure à 50nm.

5/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on place le lit fluidisé à une température comprise entre 600°C et 800°C.

6/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que les particules métalliques sont constituées à au moins 98% en poids d'au moins un métal de transition et sont sensiblement exemptes d'éléments non métalliques autres que des traces de carbone et/ou d'oxygène et/ou d'hydrogène et/ou d'azote.

7/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que les particules métalliques sont constituées d'un dépôt métallique pur d'au moins un métal de transition.

8/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que les grains de catalyseur ont une dimension moyenne comprise entre 10 $\mu$  et 1000 $\mu$ .

9/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la différence entre la dimension des grains de catalyseur et la dimension moyenne des grains de catalyseur est inférieure à 50% de la valeur de ladite dimension moyenne.

10/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le support présente une surface spécifique supérieure à 10m<sup>2</sup>/g.

11/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que le support est un matériau poreux présentant une taille moyenne de pores supérieure à la dimension moyenne des particules métalliques.

12/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que le support est choisi parmi l'alumine, un charbon actif, la silice, un silicate, la magnésie, l'oxyde de titane, la zircone, une zéolithe ou un mélange de grains de plusieurs de ces matériaux.

13/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que les particules métalliques sont constituées de fer pur déposé à l'état dispersé sur des grains d'alumine.

14/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que :

- on fabrique au préalable chaque catalyseur par dépôt de particules métalliques sur des grains de support dans un réacteur, dit réacteur de dépôt (20), pour obtenir des grains de catalyseur,

- on place ensuite les grains de catalyseur dans le réacteur de croissance (30) sans mise en contact avec l'atmosphère extérieure.

15/ - Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce qu'on relie le réacteur de dépôt (20) et le réacteur de croissance (30) par au moins une conduite étanche (25a, 26, 25b) et en ce qu'on alimente le réacteur de croissance (30) en grains de catalyseur par cette conduite (25).

16/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisé en ce qu'on fabrique au préalable les grains de catalyseur par dépôt chimique en phase vapeur des particules métalliques sur les grains de support dans un lit fluidisé des grains de support alimenté par au moins un précurseur apte à former les particules métalliques.

17/ - Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce qu'on réalise le dépôt à une température comprise entre 200°C et 300°C.

18/ - Procédé selon l'une des revendications 16 ou 17, caractérisé en ce qu'on alimente le lit fluidisé des grains de support par au moins un précurseur organométallique.

19/ - Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce qu'on utilise  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  à titre de précurseur organométallique.

20/ - Procédé selon l'une des revendications 16 à 19, caractérisé en ce qu'on dilue en continu le(s) précurseur(s) à l'état de vapeurs dans un mélange gazeux que l'on délivre en continu dans un réacteur de dépôt (20) dans des conditions propres à assurer la fluidisation des grains de support.

21/ - Procédé selon la revendication 20, caractérisé en ce que le mélange gazeux comprend un gaz neutre et au moins un gaz réactif.

22/ - Procédé selon la revendication 21, caractérisé en ce qu'on utilise de la vapeur d'eau à titre de gaz réactif.

23/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 22, caractérisé en ce qu'on réalise le lit fluidisé des grains de catalyseur dans un réacteur de croissance (30) cylindrique de diamètre supérieur à 2cm et présentant une hauteur de parois apte à contenir 10 à 20 fois le volume du lit initial non fluidisé des grains de catalyseur tel que déterminé en l'absence de toute  
5 alimentation gazeuse.

24/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 23, caractérisé en ce qu'on réalise un lit fluidisé des grains de catalyseur en régime de bullage au moins sensiblement exempt de renardage.

10 25/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 24, caractérisé en ce que pour réaliser le lit fluidisé de grains de catalyseur :

- on forme un lit de grains de catalyseur dans le fond du réacteur de croissance (30),

- on alimente le réacteur de croissance (30) sous le lit de  
15 grains de catalyseur avec au moins un gaz dont la vitesse est supérieure à la vitesse minimale de fluidisation du lit de grains de catalyseur et inférieure à la vitesse minimale d'apparition d'un régime piston.

26/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 25, caractérisé en ce que pour réaliser le lit fluidisé des grains de catalyseur, on  
20 alimente le réacteur de croissance (30) sous les grains de catalyseur avec la source de carbone à l'état gazeux, et au moins un gaz vecteur neutre.

27/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 26, caractérisé en ce qu'on alimente le réacteur de croissance avec au moins un précurseur carboné formant la source de carbone, au moins un gaz réactif, et au  
25 moins un gaz neutre, que l'on mélange avant introduction dans le réacteur de croissance (30).

28/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 27, caractérisé en ce que la source de carbone comprend au moins un précurseur carboné choisi parmi les hydrocarbures et les oxydes de carbone.

30 29/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 28, caractérisé en ce qu'on alimente le réacteur de croissance avec de l'hydrogène à titre de gaz réactif.

30/ - Procédé selon l'une des revendications 27 à 29, caractérisé en ce que le rapport molaire du(des) gaz réactif(s) sur le(les) précurseur(s) carboné(s) est supérieur à 0,5 et inférieur à 10 -notamment de l'ordre de 3-.

5 31/ - Procédé selon l'une des revendications 27 à 30, caractérisé en ce qu'on alimente le réacteur de croissance (30) avec un débit de précurseur(s) carboné(s) compris entre 5% et 80% -notamment de l'ordre de 25%- du débit total gazeux.

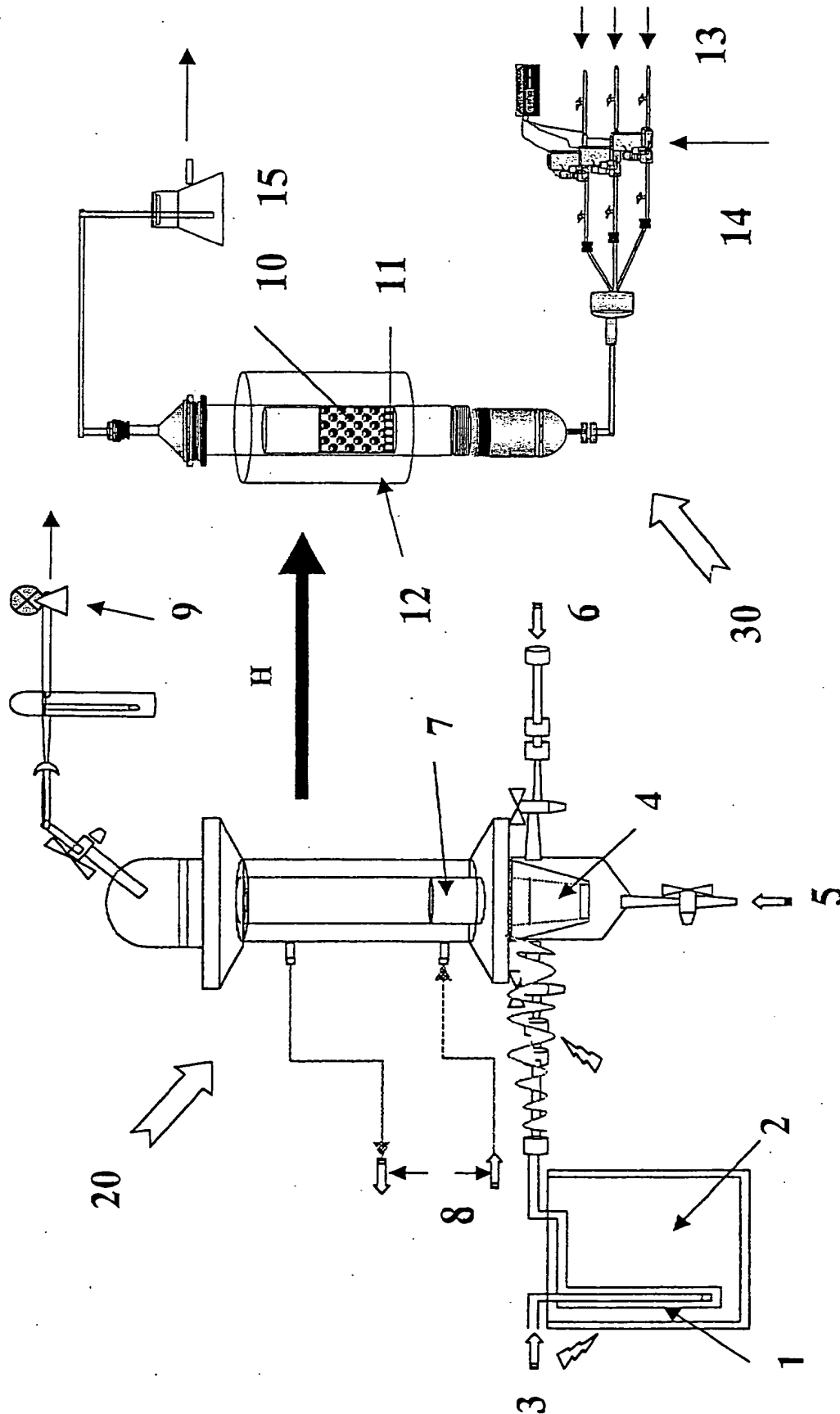


Fig. 1



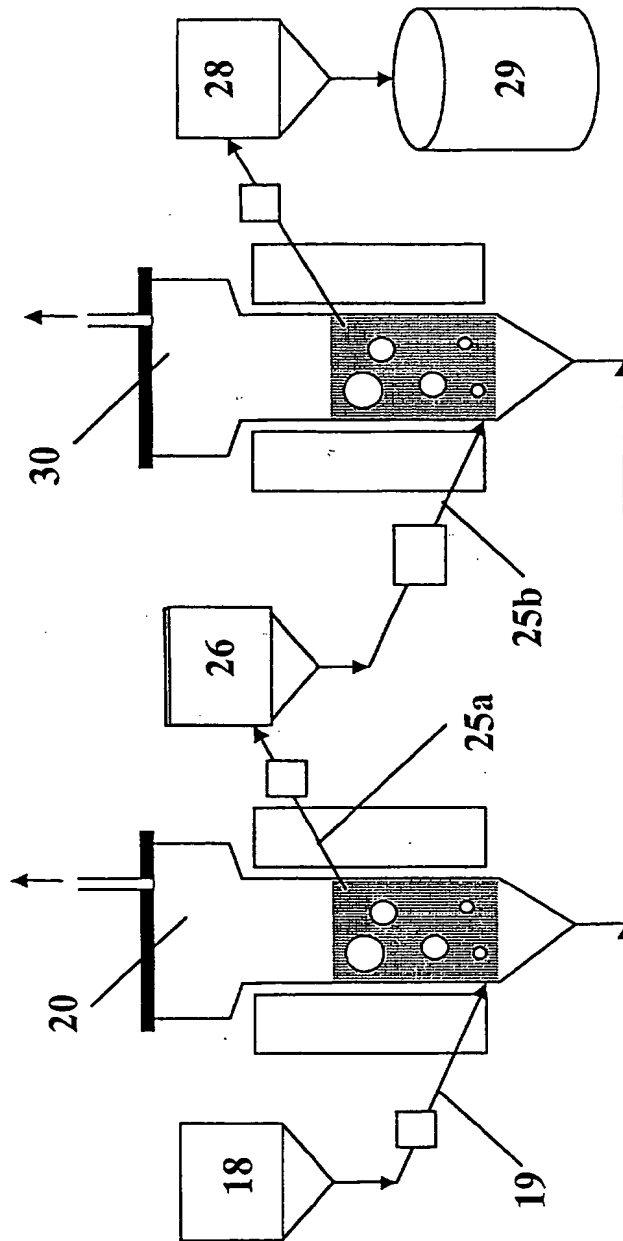


Fig. 2

3/5

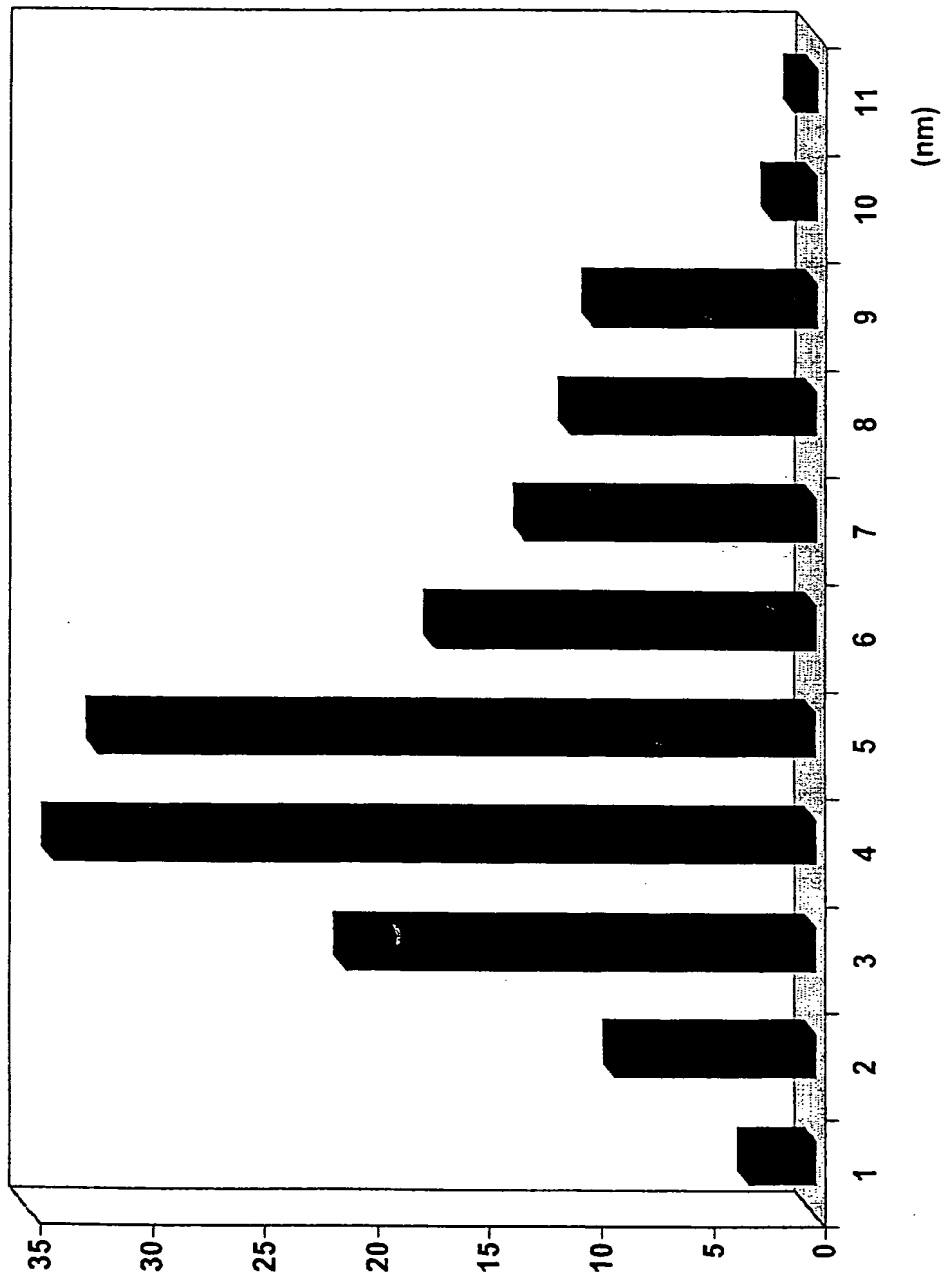


Fig. 3

4/5

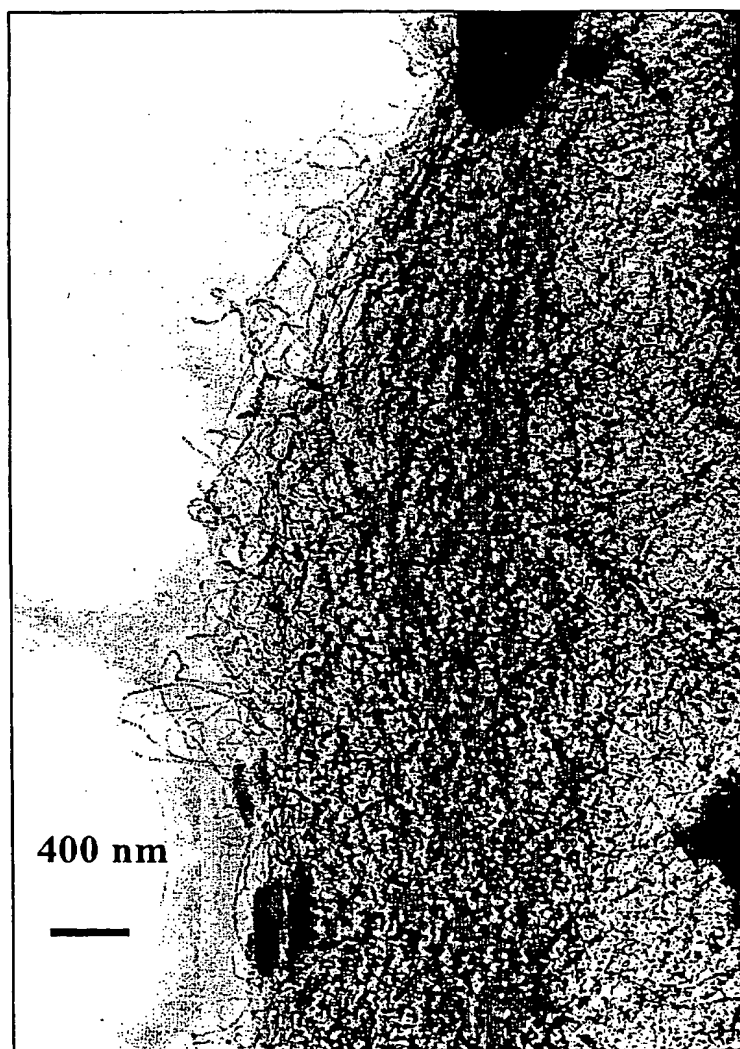


Fig. 4

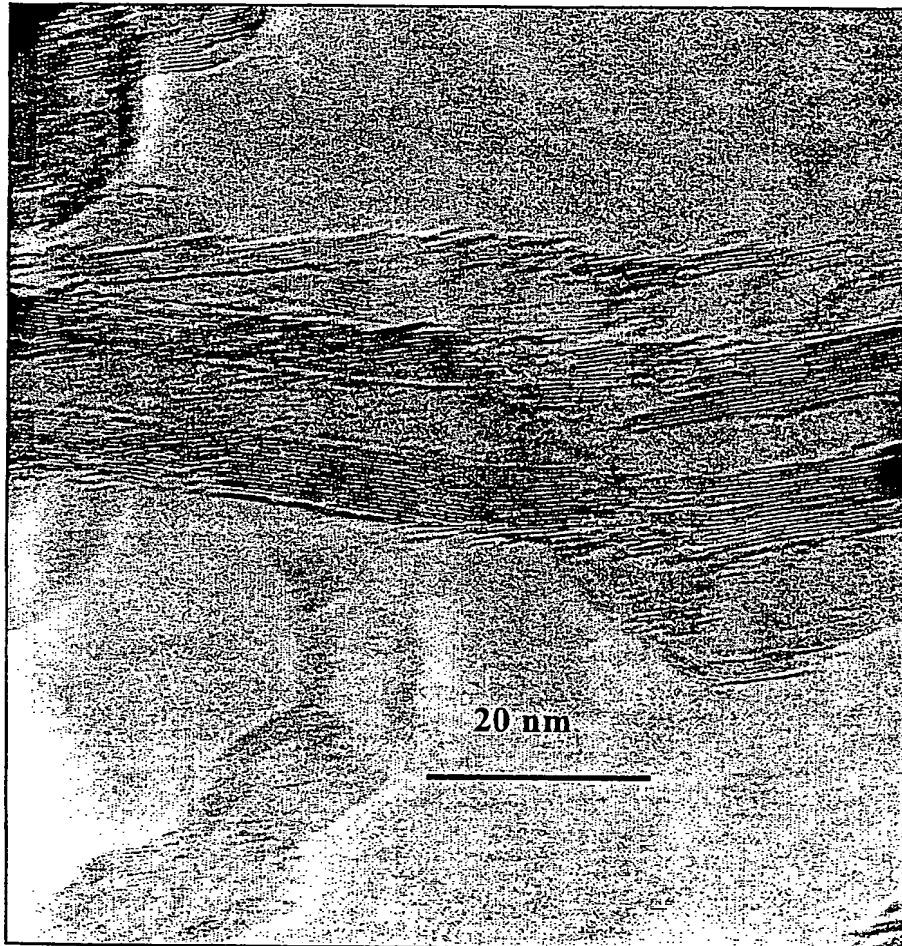


Fig. 5



2826646

# RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

N° d'enregistrement  
national

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

FA 608444  
FR 0108511

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
E	WO 01 94260 A (UNIV OKLAHOMA STATE) 13 décembre 2001 (2001-12-13)  * revendications 1-3,9,15,22-24 * * page 4, ligne 23 - page 5, ligne 9 * * page 8, ligne 8 - ligne 14 * * page 16, ligne 1 - page 18, ligne 15 * * page 19, ligne 7 - ligne 17 * * page 30, ligne 22 - page 35, ligne 19 * * figures 4,5 *	1,4,5, 12,23, 26-29,31	C01B31/02 B01J8/24 B01J23/00 B01J35/08 B01J37/02 D01F9/127
X	WEIDENKAFF A ET AL: "Metal nanoparticles for the production of carbon nanotube composite materials by decomposition of different carbon sources" CURRENT TRENDS IN NANOTECHNOLOGIES: FROM MATERIALS TO SYSTEMS. SYMPOSIUM S, EMRS SPRING MEETING 2001, STRASBOURG, FRANCE, 5-8 JUNE 2001, vol. C19, no. 1-2, pages 119-123, XP001066301 Materials Science & Engineering C, Biomimetic and Supramolecular Systems, 2 Jan. 2002, Elsevier, Netherlands ISSN: 0928-4931 * le document en entier *	1,4-8, 10,12, 13, 23-26,28	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (InCL.7)  C01B
A	US 5 500 200 A (TRUESDALE LARRY K ET AL) 19 mars 1996 (1996-03-19) * revendications 1-6,19,22,23 * * colonne 2, ligne 63 - colonne 4, ligne 57 *	9,11,31	
D,X	EP 0 945 402 A (RESEARCH INSTITUTE OF INNOVATIVE TECHNOLOGY FOR THE EARTH) 29 septembre 1999 (1999-09-29) * le document en entier *	1,5,7, 12, 27-29,31	
-/--			
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
26 mars 2002		Rigondaud, B	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

EPO FORM 1503 12.99 (P01C14)



2826646

# **RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement  
national

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

FA 608444  
FR 0108511

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	LIU, BAO CHUN ET AL: "Production of carbon nanotubes over pre-reduced LaCoO <sub>3</sub> using fluidized-bed reactor" CHINESE CHEMICAL LETTERS , vol. 11, no. 11, 2000, pages 1031-1034, XP008001463 * le document en entier *	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
A	DATABASE CA 'en ligne! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; LI, HE ET AL: "Synthesis of carbon nanotubes over in situ-reduced perovskite-type oxides" retrieved from STN Database accession no. 136:24113 CA XP002194232 * abrégé * & JOURNAL OF NATURAL GAS CHEMISTRY (2001), 10(3), 203-205 , 2001,	1	
D,A	HERNADI K ET AL: "FE-CATALYZED CARBON NANOTUBE FORMATION" CARBON, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHING, NEW YORK, NY, US, vol. 34, no. 10, 1996, pages 1249-1257, XP000634342 ISSN: 0008-6223 * le document en entier *	1,5,12, 23-26,28	
A	EP 0 147 839 A (VEG GASINSTITUUT NV) 10 juillet 1985 (1985-07-10) * revendications 1-18 * * page 10, ligne 17 - page 11, ligne 34 * * exemple 3 *	14-20	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
26 mars 2002		Rigondaud, B	
<p><b>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>			

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0108511 FA 608444**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.  
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 26-03-2002  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
WO 0194260	A	13-12-2001	WO	0194260 A1	13-12-2001
US 5500200	A	19-03-1996	US	4663230 A	05-05-1987
			AT	191018 T	15-04-2000
			AU	642401 B2	21-10-1993
			AU	4947390 A	10-07-1990
			BR	8907845 A	08-10-1991
			CA	2005642 A1	16-06-1990
			DE	68929243 D1	21-09-2000
			DE	68929243 T2	23-05-2001
			EP	0451208 A1	16-10-1991
			EP	0969127 A2	05-01-2000
			IL	92717 A	27-02-1994
			JP	11256430 A	21-09-1999
			JP	2899407 B2	02-06-1999
			JP	4504445 T	06-08-1992
			KR	137224 B1	28-04-1998
			NO	912313 A	05-08-1991
			WO	9007023 A1	28-06-1990
			ZA	8909615 A	26-09-1990
			AT	192514 T	15-05-2000
			AU	661705 B2	03-08-1995
			AU	2217792 A	28-01-1993
			AU	3182189 A	25-08-1989
			AU	689654 B2	02-04-1998
			AU	3663995 A	15-02-1996
			BR	8905294 A	21-08-1990
			CA	1338304 A1	07-05-1996
			DE	68929201 D1	08-06-2000
			DE	68929201 T2	02-11-2000
			DK	477089 A	27-09-1989
			EP	0353296 A1	07-02-1990
			EP	0619388 A1	12-10-1994
			EP	0969128 A2	05-01-2000
			FI	894585 A	27-09-1989
			IL	89092 A	24-06-1994
			IL	109062 A	31-10-1996
			JP	10121334 A	12-05-1998
			JP	3024697 B2	21-03-2000
			JP	10121335 A	12-05-1998
			JP	2503334 T	11-10-1990
			JP	2982819 B2	29-11-1999
			KR	9615658 B1	20-11-1996
			NO	304660 B1	25-01-1999
			WO	8907163 A1	10-08-1989
			US	5611964 A	18-03-1997

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0108511 FA 608444**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.  
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 26-03-2002  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5500200 A		US 5877110 A	02-03-1999
		US 5707916 A	13-01-1998
		ZA 8900679 A	29-11-1989
		AT 141862 T	15-09-1996
		AU 637429 B2	27-05-1993
		AU 6666090 A	24-01-1991
EP 945402 A	29-09-1999	JP 11335106 A	07-12-1999
		CN 1235930 A	24-11-1999
		EP 0945402 A1	29-09-1999
		US 6261532 B1	17-07-2001
EP 0147839 A	10-07-1985	DE 3347677 A1	11-07-1985
		EP 0147839 A2	10-07-1985
		US 4657888 A	14-04-1987

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82